

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-000806

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C01B 15/12

B01J 2/04

B01J 2/22

(21)Application number : 03-016422

(71)Applicant : PEROXID CHEMIE GMBH

(22)Date of filing : 07.02.1991

(72)Inventor : DOETSCH WERNER
ROESLER RICHARD
ZEISS WERNER
SIEGEL RUDOLF

(30)Priority

Priority number : 90 4004082
90 4018037

Priority date : 10.02.1990
06.06.1990

Priority country : DE

DE

(54) MANUFACTURE OF PEROXYBORATE AGGLOMERATE AND PEROXYBORATE AGGLOMERATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve storing stability and solubility by optimally adjusting identification and a particle size, and to prevent agglomeration by compressing particles constituted of prescribed peroxyborate formed by a spray drying method or obtaining agglomerates in a desired shape by crushing this compressed object.

CONSTITUTION: Amorphous primary particles constituted of peroxyborate are formed by a spray drying method. Those primary particles are compressed in atmosphere at a temperature which is 20-50°C by press agglomeration, and shell-shaped alkaline metal peroxyborate agglomerates containing active oxygen of not less than 14% by weight is obtained. The agglomerates is crushed so than particulate agglomerates in a granulation form in a desired particle size can be obtained as necessary.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.11.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-806

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 15/12		7305-4G		
B 0 1 J 2/04		2102-4G		
2/22		2102-4G		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平3-16422	(71) 出願人	591024166 ペロツクシト-ヒエミー ゲゼルシャフト ミット ペシユレンクテル ハフツング PEROXID-CHEMIE GESE LLSCHAFT MIT BESCHR ANKTER HAFTUNG ドイツ連邦共和国 ヘルリーゲルスクロイ ト ドクトル-グスタフ-アードルフ-シ ュトラーセ 3
(22) 出願日	平成3年(1991)2月7日	(72) 発明者	ヴェルナー デーチュ ドイツ連邦共和国 パート ヘーニゲン クロイツガツセ 3
(31) 優先権主張番号	P 4 0 0 4 0 8 2 . 8	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(32) 優先日	1990年2月10日		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	P 4 0 1 8 0 3 7 . 9		
(32) 優先日	1990年6月6日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 ペルオクソ硼酸塩凝集物の製造方法およびペルオクソ硼酸塩凝集物

(57) 【要約】

【目的】 少なくとも14重量%の活性酸素を含有するペルオクソ硼酸塩凝集物を製造する。

【構成】 噴霧乾燥法により製造したペルオクソ硼酸塩からなる無定形一次粒子をプレス凝集する。

【効果】 ブリケット、シェルおよび錠剤の形の凝集物が得られ、場合により所望の粒度および粉末密度のペルオクソ硼酸塩粒状物に破碎することもできる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも14重量%の活性酸素含量を有するペルオクソ硼酸塩凝集物の製法において、噴霧乾燥法により製造したペルオクソ硼酸塩からなる無定形一次粒子を、場合により噴霧乾燥に引続く構造粒状化工程後に、プレス凝集により圧縮し、場合によりそのようにして得られたペルオクソ硼酸塩凝集物を所望の粒度を有する粒状物の形の微粒子の凝集物に破碎することを特徴とするペルオクソ硼酸塩凝集物の製造方法。

【請求項2】 アルカリ金属ペルオクソ硼酸塩凝集物を製造する請求項1記載の方法。

【請求項3】 一次粒子を温度20～50℃でプレスすることにより圧縮する請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 一次粒子をシェル形の凝集物にプレスすることにより圧縮する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 シェル形をロール長さ1cmに対し少なくとも0.2tの圧力でプレスすることにより製造する請求項4記載の方法。

【請求項6】 一次粒子をブリケット形の凝集物にプレスすることにより圧縮する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 一次粒子を錠剤の形の凝集物にプレスすることにより圧縮する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 一次粒子を塊状の凝集物にプレスすることにより圧縮しかつ該凝集物をその後所望の粒度およびかさ密度の粒状物の形の小さな凝集物に破碎する請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 一次粒子にプレスの前に着色剤粉末を均一に混合する請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 請求項1から9までのいずれか1項記載の方法により得られた、少なくとも14重量%の活性酸素含量を有するペルオクソ硼酸塩凝集物。

【請求項11】 ペルオクソ硼酸塩凝集物がアルカリ金属ペルオクソ硼酸塩凝集物である請求項10記載のペルオクソ硼酸塩凝集物。

【請求項12】 Na:Bモル比0.33:1～0.67:1および活性酸素含量14～25重量%を有する請求項11記載のペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物。

【請求項13】 Na:Bモル比0.45:1～0.65:1を有する請求項11または12記載のペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物。

【請求項14】 Na:Bモル比0.67:1より大きく1:1以下および活性酸素含量14～25重量%を有する請求項11記載のペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物。

【請求項15】 請求項10から14までのいずれか1項記載の有色のペルオクソ硼酸塩凝集物。

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、噴霧乾燥法により製造した、ペルオクソ硼酸塩からなる無定形一次粒子をプレス凝集により圧縮することによりなる、少なくとも14重量%の活性酸素含量を有するペルオクソ硼酸塩凝集物の製法ならびに該方法により得られたペルオクソ硼酸塩凝集物および該凝集物から得られた粒状物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ペルオクソ硼酸塩とは、以下主に結晶水不含の、ペルオクソ基を有する、当量の金属陽イオン（化合物中負の電荷の補償のために用いる）と当量のホウ素原子との比が ≤ 1 および活性酸素原子（ $O_2:Avox$ ）と金属原子とのモル比が ≥ 1 である、ホウ素酸素化合物と解される。この場合金属陽イオンはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属陽イオンであってもよい。しかし、アルカリ金属陽イオン、特にナトリウム陽イオンが有利であり、その場合には、たとえばペルオクソ硼酸ナトリウムが存在する。これに関しては、概念ペルオクソ硼酸ナトリウムには典型的な過硼酸ナトリウム一水化物（ $Na:B=1, O_2:Na=1$ ）および高活性酸素を含有する過酸化過硼酸ナトリウム（ $O_2:Na \geq 1$ ）ならびに典型的な $Na:B$ 比（ $=1:1$ ）と異なるモル比 $Na:B \leq 1$ を有する過硼酸塩、たとえば $Na:B=0.5$ を有するペルボラックス（Perborax）も含まれる。

【0003】 ペルオクソ硼酸ナトリウムは、ホウ素酸素化合物を生成物中で要求される $Na:B$ モル比に調整後、過酸化水素と、種々の方法に基づき反応させ、水性反応溶液/懸濁液から、たとえば晶出させかつ場合により引続き結晶水を除去するために乾燥させることにより、または反応溶液/懸濁液を真空乾燥法、シリンダー乾燥法または噴霧乾燥法を用いて直接乾燥させることにより固形物として得られる。該硼酸ナトリウムは、場合により直接または別の処理方法、たとえば構造粒状化後に、漂白剤、消毒剤および洗剤目的のために使用される。

【0004】 従来技術水準においては、一連のペルオクソ硼酸ナトリウムの製法がすでに公知である。

【0005】 西ドイツ国特許第2258319号明細書および同第2444780号明細書には、流動床乾燥機内で結晶化により得られた過硼酸ナトリウム四水化物（PBS-4）から耐摩耗性の過硼酸ナトリウム一水化物（PBS-1）を製造する方法が記載されており、該方法は結晶粒子を囲む空気内で、相対湿度を40～80%、有利には50～70%に維持しかつ排気温度を少なくとも60℃に調整し、それにより過硼酸塩の溶解を達成することによる。

【0006】 西ドイツ国特許出願公開第3804509号明細書には、過硼酸ナトリウム、特に過硼酸ナトリウ

3

ム一水化物の2工程式製造が記載されている。第1工程で、結晶化による過硼酸ナトリウム四水和物の製造にも利用されるような、ナトリウム、硼素および活性酸素を含有する水性反応混合物の噴霧乾燥により、まず微細な過硼酸塩一水化物を得る。しかし、該一水化物はなお不十分な保存安定性を有する。この欠点は、前記特許公開明細書においては、噴霧乾燥により得られた微細な一次粒子を、噴霧乾燥帯域を出た直後に第2工程で水の存在下で構造粒状化することにより排除される。この場合、無定形一次粒子は、少なくとも一部分結晶構造を有する過硼酸塩からなる粒状物に変えられる。この方法を実施するために、流動床が組込まれた噴霧乾燥機（流動床噴霧乾燥機、FSD）または流動機構を有する円筒形集中混合機と結合した噴霧乾燥機が提案されている。

【0007】西ドイツ国特許第2650225号明細書には、耐摩耗性の過硼酸ナトリウム一水化物粒状物を製造するための流動床噴霧粒状化法が記載されている。このために、5〜75重量%の過酸化水素を含有する水溶液およびメタ硼酸ナトリウム5〜40重量%を含有する水溶液を流動層乾燥機内で室温から100℃までの温度で製造すべき粒状物粒子の寸法よりも小さな寸法の微粒子で噴霧し、その際水溶液中に存在する水を流動層乾燥機内に導かれた流動ガスを用いて蒸発させる。

【0008】西ドイツ国特許第2811554号明細書には、16重量%より多い活性酸素含量を有する固体の過酸化した過硼酸ナトリウムの製造が記載されており、この場合過硼酸塩は活性酸素原子1に対して1.4より少ない水素原子を有する。このため、少なくとも30重量%の濃度を有する過酸化水素溶液とメタ硼酸ナトリウム水溶液を同時に流動層乾燥機内に噴霧する。流動層乾燥機は、同時に製造すべき過硼酸塩粒子の寸法より小さな寸法の微粒子を有し、かつ過酸化水素およびメタ硼酸ナトリウムを、流動層に1.12より大きいモル比で導入する（流動層噴霧粒状化法、FSG）。

【0009】西ドイツ国特許出願公開第3505158号明細書による方法では、硼酸塩濃度（ B_2O_3 として計算して）90〜130g/lおよび $H_2O_2 : B_2O_3$ のモル比2.0 : 1〜4.2 : 1を有する、メタ硼酸ナトリウムおよび過酸化水素からなる溶液または懸濁液を、噴霧乾燥機内で排気温度55〜120℃（有利には60〜95℃）で乾燥させ、生ずる噴霧物を得ることにより、過酸化した過硼酸ナトリウムを製造する。

【0010】米国特許第2491769号明細書には、 $Na : B$ のモル比0.53〜0.97、有利には0.8〜0.95を有するペルオクソ硼酸ナトリウムの製造が記載されている。

【0011】このためには、ホウ素酸素化合物およびナトリウム化合物を有する水性混合物を所定の $Na : B$ 比を保持して過酸化水素と反応させ、引続き反応混合物の急速な乾燥により固体のペルオクソ硼酸ナトリウムを得

4

る。乾燥のためには、シリンダー乾燥機を使用する。しかしながら真空乾燥または噴霧乾燥も可能である。

【0012】西ドイツ国特許第901287号明細書には同様に $Na : B$ モル比<1、特に<0.7を有する過硼酸ナトリウムが記載されている。該生成物は、硼酸ナトリウムに硼酸および過酸化水素を、最終生成物が $H_2O_2 : Na$ のモル比0.5 : 1〜4.0 : 1に相当して活性酸素を含有し、かつ最終生成物における $Na : B$ のモル比が0.5 : 1より小さくなるような比で添加し、その後得られたスラリーまたは溶液を蒸発乾燥させることにより得られる。有利には減圧して温度を多少上昇させて乾燥させる。前記方法の目的は、酸性ないし実質的に中性の反応生成物が得られ更に緩衝作用を有するような、乾燥状態で硼酸と混合して乾燥粉末を生成できる、ペルオクソ硼酸ナトリウム生成物を製造することである。

【0013】西ドイツ国特許出願公告第1112502号明細書には、硼砂および過酸化水素を含有する反応混合物の噴霧乾燥によるペルボラックス（ $Na : B = 0.5$ ）の製法が記載されている。該方法では活性酸素含量15〜18重量%を有する生成物を得ることができるが、特に活性酸素含量9〜12重量%を有するペルボラックスを製造する。得られたペルボラックスの溶解速度を上昇するために、更に有利には結晶に凝固した塩を均一に微細な分布で5〜15重量%の量で噴霧乾燥の前に反応混合物に加える。

【0014】従来技術水準による方法は一連の欠点を有する。たとえば、該方法は多数の分離した工程を含んでいる。たとえば、PBS-4からPBS-1を製造する場合には、まず過硼酸塩四水化物を結晶化により収得し、引続き結晶水を除去するために乾燥工程に供給しなければならない。噴霧乾燥により得られた過硼酸塩生成物は一般に微細な粒子であり、したがって直接使用することができない。この微細な粒子は従来技術水準により構造粒状化により水の存在下で大きな粒子にすることができるが、この場合、活性酸素損失を生ずることがある。そのような後処理には粒状化補助剤、たとえば結合剤および溶剤、たとえば水の存在が必要であり、それにより付加的な、密閉した乾燥工程が必要である。更に従来技術水準のあらゆるペルオクソ硼酸ナトリウムにおいては、溶解度および溶解速度ならびに粒子の凝集に対する安定度が不十分であるかあるいはなお改良が必要である。従って、高率の活性酸素含量、使用に合致した粒度もしくはかさ密度、更に良好な溶解度および高い溶解速度を有するペルオクソ硼酸塩凝集物、特にペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物を製造するための簡単な直接的方法に対する要求が存在する。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の課題は、従来技術水準の欠点を克服し、噴霧乾燥によりペル

5

オクソ硼酸塩一次粒子を直接製造することを含み、更に一次粒子を、効果的な方法で、高率の活性酸素含量および向上した特性を有する、ペルオクソ硼酸塩凝集物、特にペルオクソ硼酸塩粒状物に変えることを可能にする、ペルオクソ硼酸塩凝集物、特にペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物を製造する技術的に簡単な方法を提供することであった。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明による方法および本発明によるペルオクソ硼酸塩凝集物ないしはペルオクソ硼酸塩粒状物により解決される。

【0017】本発明は、少なくとも14重量%の活性酸素含量を有するペルオクソ硼酸塩凝集物の製造方法に関し、該方法は、噴霧乾燥法により製造したペルオクソ硼酸塩からなる無定形一次粒子を、場合により噴霧乾燥に引続く構造粒状化工程後に、圧縮凝集により圧縮し、場合によりそのようにして得られたペルオクソ硼酸塩凝集物を所望の粒度を有する粒状物の形の小さな粒状凝集物に破碎することよりなる。本発明による方法にもとづき製造されるペルオクソ硼酸塩凝集物は、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属ペルオクソ硼酸塩凝集物であってもよい。有利にはアルカリ金属ペルオクソ硼酸塩凝集物、特にペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物を製造する。従って、以下本発明を例としてこのペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物に関して詳細に記載する。しかしそれに関して本発明による方法は、他のアルカリ金属ペルオクソ硼酸塩の場合もアルカリ土類金属ペルオクソ硼酸塩の場合も向上した特性を有する生成物を生ずることを示しておく。

【0018】本発明による方法によれば、十分に乾燥した一次粒子を圧縮工程に導き、このために消費される圧縮圧の作用により圧縮する。それにより使用した一次粒子の所望の集結（凝集）を生ずる。凝集はプレスないし圧力の行使により成立するので、圧縮する圧縮工程はまたプレスないし圧力凝集とまたは粒状物製造の場合は圧縮ないし圧力粒状化と称される。従って、凝集物もしくは粒状物を製造するプレス凝集法は、粒子間の付着を実質的に圧力を作用せず専ら液体（たとえば水）および/または接着剤を用いた接着により媒介する、いわゆる構造凝集法（構造粒状化法）とは異なる。

【0019】生成物特性を向上するために凝集法を使用することは公知であるが、活性酸素含有物質、たとえばペルオクソ硼酸ナトリウムにこの方法を使用することは新規である。凝集物は従来技術水準では特にたとえばデポー剤効果を有する生成物を得るために製造される。それに対して、たとえばペルオクソ硼酸ナトリウムからなる無定形一次粒子の圧縮凝集が、該凝集法の圧縮作用にもかかわらずデポー剤効果即ち生成物の遅延した解放もしくは溶解を有する生成物を生じないことは意外である。むしろ無定形ペルオクソ硼酸ナトリウム一次粒子の

6

圧縮凝集により一次粒子に比して高率の、特に水または主として水を含有する媒体中で何倍もの溶解速度を有する生成物が得られる。

【0020】本発明によるプレス凝集法を実施できる温度範囲は、使用される活性酸素を有する化合物の良好な熱的安定性を生ずる温度範囲に相当し、安全性の観点では該方法は問題なく実施可能である。ペルオクソ硼酸ナトリウムからなる一次粒子のプレス凝集は、たとえば本発明の有利な構成においては、約20～50℃の温度で実施する。該プレス凝集法は、この温度範囲でプレス加工すべきペルオクソ硼酸ナトリウム一次粒子の活性酸素含量に関しては問題なく実施でき、該生成物には妨害する活性酸素損失が認められない。

【0021】本発明の利点を達成するために消費する圧力は、広い範囲で自由に選択可能であり、従って生成物に関する個々の要望ないし要求に適合できる、しかし下限値の方向では圧力は2つの基準により決定される。一方では一次粒子の凝集物に十分な機械的強度および粉末密度を与えるためにおよび他方、同時に増加する圧力とともに上昇する溶解速度の十分な上昇を得るために、少なくとも用意される圧力は十分であるべきである。その際すでに若干の使用に対しては、溶解速度の適度の上昇、たとえば一次粒子の1.2～1.5倍の溶解速度の上昇で十分とみなすことができる。しかしながら通常は溶解速度の更に大きな上昇、たとえば一次粒子の2～3倍の溶解速度が所望される。所望の特性を得るために少なくとも消費されるプレス圧力は使用される圧縮機の種類に依存し、所望の生成物特性に関しては当業者は若干のわずかの予備試験で容易に求めることができる。用意する圧力の上限は重要でなく、プレス凝集のために使用される装置のそのつどの技術的に最大達成可能な、もしくは許容可能な圧力によってのみ制限される。圧延プレスを用いた本発明の有利な構成においては、たとえばペルオクソ硼酸ナトリウムからなる無定形一次粒子をロール長さ1cmに対し最小0.2tから最大約2tの圧力でプレスにより圧縮する。ロール長さ1cmに対して少なくとも0.8tの圧力で圧縮するのが有利である。

【0022】微粒の一次粒子凝集体とは異なり、本発明により得られた凝集物は、成形された生成物であるか、または飛散、付着、団結および分解する傾向をあまり示さず、良好に計量配分し移送することができ、良好な流動性および規定された粉末密度を有する形および外見が改善された凝集ばら材料である。本発明にもとづく方法によれば、ペルオクソ硼酸塩の生成物特性、たとえば凝集物の形および寸法もしくは粒状物の形および寸法ならびにかさ密度を、種々の使用目的に対する要求またはその他の市場の要求に適合させることができる。その際所望の生成物特性がそのつどの最も有利なプレス凝集法を決定する。選択された凝集法に応じて、すでに最終的生成物の形を有する凝集物を得ることができ、または大き

7

な凝集物の場合によりなお破砕法で自体公知方法で破砕することができる。

【0023】本発明による方法に関して、自体一般的なあらゆるプレス凝集装置を使用することができる。この場合、一次粒子の場合により少量の液体、結合剤、滑剤、他の補助物質および/または他の所望のないし有利な添加剤を添加して、湿らせて、プレスにより凝集させることも可能である。しかし本発明の利点は、有利には、専ら乾燥した一次粒子物をプレスするプレス凝集法を使用する場合に完全に効力を発揮する、それというのもこの方法では生成物の安定性（特に活性酸素安定性）が存在するまたは導入された液体（特に水）によりマイナスの影響を受けることがなく、凝集に引続く乾燥が不要であるからである。結晶成分の形成下での無定形一次粒子の転化は、プレス凝集段階中に行われず、せいぜい無視できる程度に行われる。他の利点は、結合剤、滑剤および/または他の補助物質を、乾燥したプレス凝集法において、一方では所望の場合に添加することができるが、他方実施するために強制的に必要ではないことにある。従って場合によりこれら添加物質および補助物質により生じた、圧縮されたペルオクソ硼酸塩凝集物中の好ましくない特性変化を回避することができる。しかし他方、他の所望の、凝集物を有利に変性する添加剤、たとえば着色剤を、プレス加工すべき一次粒子とプレス凝集の前に均一に混合することは全く可能である。

【0024】適当なプレス凝集装置は、たとえば成形プレス、打抜きプレスまたは圧延プレス（ロール圧縮機）たとえば、平滑ロール、構造ロールまたは成形ロール（ブリケットロール）である。これらの装置は、プレス加工すべき一次粒子物のための強制供給装置を有してまたは場合により欠いても運転することができる。使用されるプレス凝集装置に応じて一次粒子を加圧下に決められた形、たとえばブリケットまたは錠剤のような、すでに最終生成物の形に、もしくは密な、平滑な、または構造化された錠剤、いわゆるシェルにプレス加工する。ブリケットまたは錠剤はすでに所望の生成物の形であることができるが、シェル、時にはブリケットも、一般になお所望の大きさの粒状物に破砕する。

【0025】本発明による方法の特に有利な構成においては、圧延プレスを使用するが、構造ロール、またはブリケットロールが有利である。ブリケットロールにおいてはロール表面に幾何学的な製品の形を決定するキャビティが設けられている。多くの寸法の種々のブリケットの形を製造することができる、たとえば正方形または長方形の枕形、正方形または円形のトローチ形、アーモンド形、普通のプリズム形、プリズム切片または鞍形形成体である。構造ロールは平滑なまたはパターン成形された板（シェル）、帯またはコンパクトな製品を製造するための波形または連続的にパターン成形されたロールである。構造ロールの場合は、多少とも成形されたロール

8

を使用し、強度にパターン成形したロールは開放したまたは閉鎖した状態で使用する。従って、程度の差こそあれ平滑な、多少とも構造化された（たとえばワッフル状の）シェル、波形板が得られ、またはロール全幅にわたって均一にパターン成形したロールの場合は閉じた状態で棒が得られる。

【0026】プレス凝集により得られた製品がすでに所望の製品形、たとえば特にシェル、波形板または棒でない限り、該製品を自体公知方法により所望の粒度および粉末密度の粒状物に破砕することができる。破砕するためには、たとえば粗い粒状化にはバンケーキまたはシェル破砕機がもしくは微粒粒状化にはグラニューフィルターが適当である。そのようにたとえば粒度0.1~1.0mmを有するペルオクソ硼酸塩粒状物を得ることができる。

【0027】本発明による圧縮凝集工程に供給される一次粒子は噴霧乾燥法により製造される。噴霧乾燥法における一次粒子の製造もプレス凝集もその都度相互に無関係にそれ自体連続的に運転することができる。一次粒子を噴霧乾燥法により得た後該粒子を直接圧縮凝集に導入することは必ずしも必要ではない。所望の場合は噴霧乾燥にまず構造粒状化をなお続けることができる。その後構造粒状化により一次粒子から得られた粒状物をプレス凝集に導く。一次粒子のこの選択的構造粒状化には従来技術水準のどの構造粒状化法も適当である。従って構造粒状化は遊離した水の存在下で、および/または結晶水の存在下で、ならびに場合により通常の粒状化補助物質の存在下で実施することができる。構造粒状化法に関する例は、流動層粒状化装置内粒状化、混合機またはドラム内粒状化、および流動床を組込んだ噴霧乾燥機内粒状化である。

【0028】しかしながら本発明の有利な構成には、構造粒状化段階が含まれない。この場合においても噴霧物すなわち噴霧乾燥により得られた一次粒子を直接プレス凝集することは必ずしも必要ではない。従って、噴霧物をたとえば強制的に中間貯蔵し、もしくは噴霧乾燥および圧縮凝集を別々の運転で実施することができる。しかし本発明の特に有利な構成は、完全連続的方法である。この完全連続的方法では噴霧乾燥（たとえば通常の噴霧乾燥装置または流動床を組込んだ噴霧乾燥装置内での）により乾燥した一次粒子を得た後、該粒子を直接プレス凝集装置に導き、ブリケット、錠剤もしくはシェルにプレス加工し、かつ引続きシェル、場合によりブリケットまたは錠剤も所望の粒度および粉末密度の粒状物に破砕する。本発明による有利な粒状物はたとえば粒度約0.1~2mmおよび粉末密度0.4~1.2g/lならびに非常に良好な耐摩耗性、減少した凝集傾向および上昇した溶解速度を有する。

【0029】本発明による方法の有利な構成に使用される一次粒子は、たとえばペルオクソ硼酸ナトリウムから

なる無定形の、有利には十分に乾燥したかつ結晶水不含の粒子であり、該粒子は任意の、従来技術水準で自体公知の噴霧乾燥法により得ることができる。この場合、ペルオクソ硼酸ナトリウム中に含有されるホウ素原子、ナトリウム原子および活性酸素原子のためのそれぞれ少なくとも1種の適当な出発物質を所望の濃度および所望の比で含有する水溶液または懸濁液を噴霧し、噴霧した溶液または懸濁液のしずくを加熱したガス、一般に空気を用いて乾燥させる、その際このガスを、噴霧したしずくと実質的に並流で供給する。噴霧乾燥によるペルオクソ硼酸ナトリウムの製造に適した実施条件は公知方法で調整する。たとえば通常の噴霧乾燥法(SD)におけると同様に流入空気温度100~400℃、有利には150~350℃および排気温度55~120℃、有利には60~100℃に調整する。一次粒子を流動床噴霧乾燥機(=流動床が組込まれた噴霧乾燥機:FSD)内での噴霧乾燥により製造することも可能である。

【0030】この本発明による方法の構成によれば、噴霧乾燥法で無定形一次粒子の製造に使用される溶液または懸濁液の種類および組成に応じて、非常に異なる化学的組成のペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物ないし粒状物を得ることができる。従ってペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物ないし粒状物は、その化学的組成において、たとえば過酸化した過硼酸ナトリウム、典型的な過硼酸ナトリウム一水化物および典型的なNa:Bモル比(=1:1)とは異なるNa:Bモル比 ≤ 1 を有する過硼酸塩に相当することができる。これら過硼酸ナトリウムの活性酸素含量は14~25重量%である。本発明による方法の有利な構成のために使用される一群の無定形一次粒子は、Na:Bモル比0.67:1より大きく1:1以下および活性酸素含量14~25重量%により化学的にすぐれている、更に活性酸素含量16~23重量%を有するそのような一次粒子が有利である。それゆえ、このグループの一次粒子には、たとえば西ドイツ国特許出願公開第3505158号明細書記載の方法により製造することができる、過酸化したペルオクソ硼酸ナトリウムからなるそのような無定形一次粒子も含まれる。更にこのグループには、噴霧すべき溶液中で過硼酸ナトリウム一水化物に相当してNa:B:O₃モル比を1:1:1に調整することにより、類似の方法で製造される、過硼酸ナトリウム一水化物の化学的組成を有する無定形一次粒子も含まれる。

【0031】プレス凝集段階に、典型的なNa:Bモル比(=1:1)と異なるNa:Bモル比0.33:1~0.67:1および活性酸素含量14~25重量%、有利には16~23重量%を有するペルオクソ硼酸ナトリウムからなる一次粒子を使用する場合は、非常に高い溶解度および溶解速度を有する過硼酸ナトリウム凝集物もしくは粒状物が本発明による方法の有利な構成により得られる。該ペルオクソ硼酸ナトリウム一次粒子は、類似

の方法で、製造すべきペルオクソ硼酸ナトリウム中に含有される硼素原子、ナトリウム原子および活性酸素原子のためのそれぞれ少なくとも1種の適当な出発物質を相互に所望の濃度および所望の比(もちろんNa:Bモル比およびO₃含量に対する前記前提を維持して)で含有する水溶液または懸濁液を自体公知方法で噴霧乾燥することにより製造することができる。その際出発物質を、該ペルオクソ硼酸ナトリウム一次粒子の有利な変更実施態様を製造するために噴霧乾燥すべき反応混合物に、特に得られた一次粒子中でナトリウムとホウ素のモル比が0.45:1~0.65:1の範囲であるような割合で導入する。

【0032】ペルオクソ硼酸ナトリウムを用いた本発明の前記構成のために一次粒子を製造する出発化合物としては、ペルオクソ硼酸ナトリウムの製造に関して自体一般的なあらゆるホウ素、ナトリウムおよび活性酸素の供給源が適している。適当な供給源は、たとえば硼酸、酸化ホウ素(B₂O₃)、硼砂たとえば硼砂十水物または硼砂五水物、メタ硼酸塩、オルト硼酸塩、ホウ素鉱物等である。活性酸素の供給源としては、たとえば過酸化水素溶液(たとえば30~85重量%)または過酸化ナトリウムが適当である、場合によりなお付加すべきナトリウムの供給源として、自体アルカリ反応性の無機ナトリウム化合物、たとえば水酸化ナトリウムまたは酸化ナトリウムを使用することができる。前記列挙は、ただ好例であり、それで終わるのでも限定するのでもない。

【0033】他のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属ペルオクソ硼酸塩からなるペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物は、本発明方法によれば、前記のペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物ないし粒状物の製造に類似した形式で製造することができる。

【0034】本発明の有利な構成において、噴霧すべき溶液または懸濁液に、ペル化合物のための通常安定剤を添加する。場合により、噴霧乾燥により得られた無定形一次粒子になお他の安定剤をプレス凝集の前に添加することもできる。安定剤は、ペルオクソ硼酸塩化合物の安定化に自体適した量で使用する。安定剤としては、たとえばアルカリ金属珪酸塩または珪酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、燐酸塩、たとえばメタ燐酸塩、有機安定剤たとえばキノリン酸、サリチル酸またはジピコリン酸(DPA)、キレート形成剤たとえば8-オキシキノリンまたはエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ホスホン酸誘導体、たとえばメチレンまたはアミノメチレンホスホン酸もしくはそれらのホスホン酸の塩、並びに少量の通常湿潤剤も適当である。安定剤は噴霧すべき溶液ないし懸濁液中で0.1~10g/kgの通常濃度で装入することができる。有利には安定剤はすでに無定形一次粒子を製造するための反応混合物中に装入する。このことは簡単に、これは使用される過酸化水素溶液を介して達成することができる。その際特に安定剤

11

は、後でまたペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物中で存在すべきであるような量で使用する。

【0035】更に本発明は、有利にはブリケット、錠剤または粒状物の形の、少なくとも14重量%の活性酸素含量を有する、本発明の方法により得られるペルオクソ硼酸塩凝集物を含む。有利な変更実施態様では本発明は、ブリケット、錠剤の破碎により、特にシェルの破碎により得られるペルオクソ硼酸塩粒状物を含む。有利にはペルオクソ硼酸塩凝集物、特に本発明による粒状物は、アルカリ金属ペルオクソ硼酸塩から、有利にはペルオクソ硼酸ナトリウムからなるものである。この場合ペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物は、たとえば粒度0.1~2mmおよびかさ密度0.4~1.2g/lを有することを特徴とする。

【0036】本発明によるペルオクソ硼酸ナトリウムの、有利には粒状物の形の1実施態様において、該粒状物はNa:Bモル比 $>0.67:1$ ~ $1:1$ および活性酸素含量14~25重量%、有利には16~23重量%有することを特徴とする。該構成には、たとえば過硼酸ナトリウム一水化物または過酸化されたペルオクソ硼酸ナトリウムの化学的組成を有する凝集物ないし有利には粒状物、および典型的なNa:Bモル比1:1に対して約1/3にまで減少したナトリウム含量を有する化学的組成を有する凝集物ないし粒状物が含まれる。

【0037】他の構成において、本発明によるペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物は、Na:Bモル比0.33:1~0.67:1および活性酸素含量14~25重量%、有利には16~23重量%を有することを特徴とする、非常に高い溶解度および溶解速度を有する、有利には粒状物の形である。

【0038】特に有利なペルオクソ硼酸ナトリウム凝集物ないし粒状物は、0.45~0.65の範囲内のナトリウムとホウ素のモル比を有する。

【0039】本発明によるペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物は、水中での非常に高い溶解速度を有する。溶解速度は、たとえば有利なペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物の場合80%より高く、特にペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物の場合は更に90%より高い。この場合、溶解速度は15℃で3分、2g/lの標準条件下で測定した。

【0040】本発明には更に、本発明方法にもとづき、プレス凝集の実施段階の前に、一次粒子に顔料粉末を均一に混合することにより製造することができる有利にはペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物の形の有色のペルオクソ硼酸塩凝集物が含まれる。本発明により、有利には粒状物の形のペルオクソ硼酸塩凝集物を製造する簡単かつ直接的な方法が提供される。本発明方法によれば、漂白剤、消毒剤、洗浄剤および洗剤の分野における多種多様な使用に適した塊状凝集物（たとえばブリケット、錠剤）および粒状物の成形品が容易に実現可能である。本発明方法により製造可能な粒状物をたとえば粒度または

12

かさ密度のようなその特性に関して所望の方法で最良に調整することができ、それゆえこれに関して自体変化する要求に容易に適合させることができる。該方法は、その有利な構成において、本発明による方法で中間に生成した一次粒子（乾燥法）に対する湿度（たとえば遊離した水または結晶水）のあらゆる影響を実質的に回避しかつ向上した特性を有する過硼酸塩凝集物ないし粒状物、特にペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物を生成する。それにもかかわらず噴霧乾燥により得られた一次粒子から構造粒状化法（湿気を存在して）により製造された粒状物を本発明方法により（すなわち、この構造粒状物の付加的圧縮凝集により）その特性を向上させることができる。本発明によるペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物は水性媒体中で高められた溶解速度を示す。本発明によるペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物の特別な構成において、たとえば特にNa:Bモル比0.33:1~0.67:1を有するペルオクソ硼酸ナトリウム粒状物の場合には、該粒状物は水性の剤中で更に高い溶解度を示す。更に本発明によるペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物は明らかに向上した貯蔵安定性を示す。このことは一方では活性酸素含量の良好な安定性において明らかであり、それにより極端な貯蔵条件下においても活性酸素損失が明らかに減少する。他方本発明によるペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物は向上したケーキング挙動、すなわち明らかに低下した団結傾向を示す。更に、本発明の有利な構成により得られる（すなわち噴霧乾燥により得られた無定形一次粒子を中間に接続された構造粒状化を介さずにプレス凝集する）生成物は、レントゲン検査により完全に無定形である、したがってプレス凝集は本発明のペルオクソ硼酸塩凝集物ないし粒状物中で結晶部分の形成を生じない。

【0041】

【実施例】以下本発明を実施例により詳細に説明する。しかし本発明は該実施例の範囲に限定されない。

【0042】例 1

まず水、水酸化ナトリウム水溶液（50重量%）、硼砂および過酸化水素（60重量%）の混合により噴霧溶液を製造し、硫酸マグネシウム六水化物および1,1-ヒドロキシエタンジホスホン酸（HEDP:60重量%）を用いて安定化した。ホウ素含量5重量%、Na:Bモル比0.58:1、O₃:Bモル比1:1およびMgSO₄·6H₂O 0.4重量%含量およびHEDP 0.03重量%含量を有する噴霧溶液を得た。

【0043】得られた噴霧溶液を流動床噴霧乾燥機（＝流動床が組込まれた噴霧乾燥機）内で以下の運転条件下で噴霧した。

【0044】

供給量:	180 kg/h
乾燥空気:	1670 kg/h
空気流入口/噴霧乾燥機:	270 °C

13

空気流入口/流動床: 40℃
 空気流出口/噴霧乾燥機: 86℃
 流動床温度: 80℃
 生成物: 66 kg/h
 生成した、乾燥し結晶水不含の、無定形噴霧物(一次粒子)を集めかつプレス凝集のために容易に構造化された
 圧延プレスに導いた。一次粒子をプレス圧1.6 t/c*

生成物分析	一次粒子	粒状物
かさ密度	0.2 g/ml	0.74 g/ml
粒度 < 150 μm	3.1%	9.3%
> 1000 μm	6.7%	8.2%
溶解速度 (3分/15℃: 2 g/l)	30%	91%
活性酸素含量	16.5重量%	16.5重量%

例 2

まず、水、水酸化ナトリウム水溶液(50重量%)および珪砂の混合によりオルト珪酸塩溶液を製造し、引続き該液に過酸化水素(60重量%)を添加し、その後エチレンジアミンтетрамチレンホスホン酸(EDTMP)のペンタナトリウム塩を用いて安定化した。ホウ素含量2.7重量%、Na:Bモル比0.98:1、O₃:Bモル比1.18:1およびEDTMP含量0.14重量%を有する噴霧溶液を得た。

【0046】得られた噴霧溶液を噴霧乾燥機内で以下の運転条件下で噴霧した。

【0047】

供給量: 180 kg/h
 乾燥空気: 1670 kg/h ※

生成物分析	一次粒子	粒状物
かさ密度	0.34 g/ml	0.85 g/ml
粒度 < 150 μm	98%	1.8%
> 1000 μm	0%	56.2%
溶解速度 (3分/15℃: 2 g/l)	90%	100%
活性酸素含量	18.2重量%	18.2重量%

例 3

まず、水、水酸化ナトリウム水溶液(50重量%)および珪砂の混合によりオルト珪酸塩溶液を製造し、引続き該溶液に過酸化水素(60重量%)を添加し、更にエチレンジアミンтетрамチレンホスホン酸(EDTMP)のペンタナトリウム塩を用いて安定化した。ホウ素含量2.5重量%、Na:Bモル比0.98:1、O₃:Bモル比1.3:1およびEDTMP含量0.14重量%を有する噴霧溶液を得た。

【0049】得られた噴霧溶液を噴霧乾燥機内で以下の運転条件下で噴霧した。

【0050】空気流入口/噴霧乾燥機: 280℃

生成物分析	一次粒子	粒状物
かさ密度	0.3 g/ml	0.84 g/ml
粒度 < 150 μm	100%	2%

14

*mロール長さ(=約100パール)で厚さ1mmのシェルにプレス加工し、引続き自体公知方法で粒状物フィルタ(メッシュ幅: 2mm/1mm)を通して微粒にした。中間に得られた一次粒子および製造した粒状物は以下に記載の生成物特性を有した。
 【0045】

※空気流入口/噴霧乾燥機: 280℃

空気流出口/噴霧乾燥機: 95℃

生成物: 66 kg/h

生成した、乾燥し結晶水不含の、無定形噴霧物(一次粒子)を集めかつプレス凝集のために容易に構造化された圧延プレスに導いた。一次粒子をプレス圧1.7 t/c mロール長さ(=約105パール)で厚さ1.7mmのシェルにプレス加工し、引続き自体公知方法で粒状物フィルタ(メッシュ幅2mm)を通して微粒にした。粒度<150 μmを有する微粒部分をプレス凝集工程にもどした。中間に得られた一次粒子および製造した粒状物は以下に記載の生成物特性を有した。

【0048】

空気流出口/噴霧乾燥機: 95℃

生成した、乾燥し結晶水不含の無定形噴霧物(一次粒子)を集めかつプレス凝集のために容易に構造化された圧延プレスに導いた。一次粒子をプレス圧1.7 t/c mロール長さ(=約105パール)で厚さ1.7mmのシェルにプレス加工し、引続き自体公知方法で粒状物フィルタ(メッシュ幅2mm)を通して微粒にした。粒度<150 μmを有する微粒部分をプレス凝集工程に戻した。中間に得られた一次粒子および製造された粒状物は以下に記載の生成物特性を有した。

【0051】

15		16
>1000 μm	0%	51.9%
溶解速度	55%	80%
(3分/15℃: 2g/l)		
活性酸素含量	20.8重量%	20.8重量%

例 4

まず、水、水酸化ナトリウム水溶液（50重量%）、硼砂（ H_3BO_3 ）および過酸化水素（6.0重量%）の混合により噴霧溶液を製造しかつエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸（EDTMP）のペンタナトリウム塩を用いて安定化した。ホウ素含量4重量%、Na:Bモル比0.53:1、 O_3 :Bモル比0.9:1およびEDTMP含量0.1重量%を有する噴霧溶液を得た。

【0052】得られた噴霧溶液を流動床噴霧粒状機内で以下の運転条件下で噴霧した。

【0053】空気流入口/流動床: 150℃

* 空気流出口/流動床: 60℃

流動床温度: 65~70℃

生成した、乾燥しかつ結晶水不含の無定形噴霧物（一次粒子）を集めかつプレス凝集のために容易に構造化された圧延プレスに導いた。一次粒子をプレス圧1.7t/cmロール長さ（=約105パール）で厚さ1.7mmのシェルにプレス加工し引続き自体公知方法で粒状物フィルタ（メッシュ幅2mm）により微粒にした。中間で得られた一次粒子および製造した粒状物は以下に記載の生成物特性を有した。

【0054】

生成物分析	一次粒子	粒状物
かさ密度	0.61g/ml	0.76g/ml
粒度 < 150 μm	0.2%	7.9%
>1000 μm	78.5%	41.3%
溶解速度	20%	92%
(3分/15℃: 2g/l)		
活性酸素含量	15.4重量%	15.4重量%

例 5

化学的安定性（活性酸素安定性）を検査するために、例1~例4において中間に得られた一次粒子および該粒子から製造した粒状物の乾式性および湿式安定性を検査した。

【0055】乾燥安定性を測定するために、検査すべき試料それぞれ1gを開放した試験管内で100℃で1時間油浴で加熱し、その後分解により生じた活性酸素損失を測定した。

【0056】湿式安定性を測定するために、検査すべき試料それぞれ1gに試験管内で水1.67mlを加え、※

※90℃で20分水浴で加熱した。その後分解により生じた活性酸素損失を測定した。

【0057】比較のために、従来の過硼酸ナトリウム一水化物（結晶化により得られた過硼酸ナトリウム四水化物から流動床乾燥により製造した）の安定性を類似の条件下でまた測定した。

【0058】保存の前後の活性酸素含量の測定を、自体公知の容量分析法により実施した。以下に記載の結果を得た。

【0059】

例	活性酸素損失%	
	乾燥安定性 100℃/1時間	濡れ安定性 90℃/20分
1	10	7.3
2	2.4	3.9
3	3.1	5
4	9.1	4.4
比較 (PBS-1)	8	9

例 6

更に化学的安定性（活性酸素安定性）を検査するために、例1~例3で中間に得られた一次粒子および該粒子から製造した粒状物をそれぞれ、最初の全活性酸素含量が全混合物の2.00~2.20重量%になるように、洗剤組成に対して自体通常の量で規格化されたゼオライトを含有する塩基洗剤粉末に装入した。得られた混合物をろうで覆われたボール箱に満たし、引続き37℃およ

び相対大気湿度70%で保存した。4週間の保存時間後、分解により生じた活性酸素損失を測定した（保存の前後の活性酸素含量の測定は自体公知の容量分析法により実施した）。比較のために従来の過硼酸ナトリウム一水化物（結晶化により得られた過硼酸ナトリウム四水化物から流動床乾燥により製造した）の安定性を類似の条件下で測定した。以下に記載の結果を得た。

【0060】

17

18

活性酸素損失%

例	一次粒子	粒状物
1	53	32
3	n. b. *	28
比較 従来の PBS-1	--	39

* n. b. = 測定せず

フロントページの続き

(72)発明者 リヒャルト レースラー
ドイツ連邦共和国 ラインプロール アー
リエンヘラー3

(72)発明者 ヴエルナー ツアイス
ドイツ連邦共和国 グレーベンツェル モ
ースシュトラッセ 15
(72)発明者 ルードルフ ズイーゲル
ドイツ連邦共和国 ノイヴィート クルト
ーシューマツハーシュトラッセ 8